

Pemisahan Merkuri dari Batuan Cinnabar dengan Asam dan Campuran Asam-Kalium Iodida

Rosita Rizki Maulidiah dan Suprpto

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

Abstrak—Pemisahan merkuri dari batuan cinnabar dengan asam dan kombinasi asam-kalium iodida telah diteliti. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pelarutan bertingkat berbagai larutan asam seperti asam klorida (HCl), asam sulfat (H_2SO_4), dan asam nitrat (HNO_3), serta penambahan larutan kalium iodida (KI) dalam pelarut asam pada pemisahan merkuri dari batuan cinnabar Pulau Buru (Maluku). Hasil XRD menunjukkan bahwa sampel merupakan jenis batuan sulfida. Kadar merkuri dalam sampel ditentukan dengan *differential pulse voltammetry* (DPV), hasil penentuan kadar merkuri dalam sampel sebesar 7,23%. Pada penelitian ini, pelarutan asam bertingkat tidak mengalami peningkatan yang signifikan. Pelarutan dengan HCl-KI mendapatkan persen merkuri terlarut terbesar yakni 9,77%.

Kata Kunci—Pelarutan; cinnabar; merkuri; DPV

PENDAHULUAN

MERKURI di alam terdapat dalam bentuk mineral amalgam dengan aluminium, perak, seng, emas atau dalam bentuk cinnabar (HgS). Bijih emas seringkali mengandung merkuri dengan kadar tinggi maupun rendah, karena merkuri dapat berasosiasi dengan bijih emas [1]. Merkuri dapat menurunkan persen rekoveri pada proses sementasi maupun adsorpsi untuk memperoleh emas, sehingga merkuri harus dihilangkan atau diendapkan [2]. Merkuri dapat lepas ke lingkungan dalam jumlah besar dikarenakan proses sianidasi emas yang dilakukan tanpa adanya tahapan penghilangan merkuri [3]. Merkuri yang terlepas ke lingkungan dapat menyebabkan lingkungan terkontaminasi dan dapat merusak kesehatan, maka dari itu penting dilakukan studi tentang pemisahan merkuri dari batuan.

Pemisahan merkuri dari matrik batuan dapat dilakukan dengan teknik pirometalurgi atau hidrometalurgi. Proses pemisahan merkuri dengan teknik pirometalurgi beresiko untuk melepaskan merkuri ke udara karena menggunakan suhu tinggi dan hanya bisa dilakukan pada bijih merkuri dengan kadar yang tinggi [4]. Berdasarkan hal tersebut, teknik hidrometalurgi lebih disarankan untuk pemisahan merkuri. Teknik hidrometalurgi adalah proses pemisahan logam dari matriks batuan dengan menggunakan pelarut. Beberapa pelarut asam kuat maupun agen pengompleks yang digunakan dalam proses hidrometalurgi antara lain HCl [5], kombinasi HCl-KI [6], HNO_3 pekat [5], dan HBr [7].

Pelarut asam kuat HNO_3 dan HCl adalah agen pengestrak yang umum digunakan dalam melindi merkuri

(Hg). Pelarut HNO_3 pekat dapat melarutkan merkuri pada sampel batubara dan tanah [8], namun kurang baik dalam melarutkan merkuri pada batuan cinnabar. Asam nitrat dapat melarutkan semua spesies merkuri kecuali senyawa HgS. Merkuri yang dapat larut dalam HNO_3 pekat hanya sekitar 5% [5]. Pelarut HCl pekat mampu melarutkan HgS dalam jumlah yang besar, yakni sekitar 50%. Pada pelarut HCl dapat ditambahkan dengan senyawa $CuSO_4$, MnO_2 , $NaNO_3$, dan KI untuk meningkatkan kelarutan HgS. Merkuri yang didapatkan mencapai angka persen tertinggi (hampir 100%) pada penambahan KI dalam suhu ruang [5]. Akan tetapi, menurut Martinez dan Rucandio (2005) pemilihan reagen pelindi sangat dipengaruhi oleh komposisi mineral pada batuan.

Oleh karena itu pada penelitian ini akan dilakukan pelarutan merkuri menggunakan beberapa asam yaitu, asam klorida (HCl), asam nitrat (HNO_3), dan asam sulfat (H_2SO_4) pada batuan cinnabar dari pulau Buru (Maluku) untuk mengetahui pengaruh tiga jenis pelarut asam tersebut terhadap pelarutan merkuri. Penelitian ini juga akan mengamati pengaruh pelarutan bertingkat dan penambahan senyawa KI dalam pelarut asam untuk melarutkan merkuri.

I. METODELOGI PENELITIAN

A. Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah batuan cinnabar, aqua DM, asam klorida 37%, asam nitrat 65%, asam sulfat 98%, KI, dan aquades. Peralatan dan instrumen yang digunakan adalah neraca analitis, magnetik stirrer, *hot plate*, ayakan mesh 40 dan 80, satu set peralatan refluks, elektroda karbon, *differential pulse voltammetry* (DPV), difraksi sinar-X (XRD), dan X-ray fluorescence (XRF).

B. Uji Kualitatif

Batuan Cinnabar dari Pulau Buru, Maluku sebagai sampel dihaluskan hingga berukuran 40-60 mesh. Sampel yang telah dihaluskan dianalisis kandungannya dengan beberapa instrument yaitu, XRD dan XRF.

C. Pembuatan Kurva Kalibrasi

Larutan merkuri untuk kurva standar masing-masing 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ppm dibuat dari larutan standar

merkuri 1000 ppm. Masing-masing larutan tersebut di analisis dengan DPV. Elektoda kerja yang digunakan pada instrumen DPV ini adalah elektroda karbon, sebelum digunakan elektroda karbon terlebih dahulu dilakukan beberapa persiapan. Elektroda karbon dibersihkan dengan gelombang ultrasonic menggunakan alat ultrasonikasi di dalam larutan etanol 70%, kemudian elektroda karbon dilapisi dengan *heat shrinkage*. Permukaan elektroda karbon dihaluskan dahulu menggunakan amplas 1000. Setelah didapatkan hasilnya, dibuat kurva kalibrasi HgCl_2 .

D. Uji Kadar Total Hg^{2+}

Sampel halus 40-60 mesh diambil 3 g dan dilarutkan dalam aquaregia $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1). Larutan direfluks selama 12 jam pada suhu 120°C . Hasil reaksi didiamkan hingga dingin. Campuran dipisahkan antara filtrat dan residunya. Filtrat hasil pemisahan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan larutan HCl 0,5M hingga tanda batas. Larutan diambil 1 mL untuk diencerkan kembali dalam labu ukur 25 mL dengan aquademineralta hingga tanda batas, kemudian dianalisis kadar Hg total dengan DPV.

E. Pelarutan Bertingkat dengan larutan Asam 5M

Sampel yang telah dipreparasi ditimbang 20 g. sampel dilarutkan dengan larutan asam (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) 5M sebanyak 40 mL dengan rasio cair 1:2. Campuran diaduk selama 30 menit pada kecepatan 300 rpm. Hasil pengadukan disaring dengan kertas saring. Filtrat dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas. Larutan diambil 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan kembali dengan aquademineralta sampai tanda batas. Larutan dianalisis dengan DPV untuk mengetahui kadar merkuri.

Residu dicuci dan dikeringkan hingga uap airnya hilang. Residu yang telah kering ditimbang 15 g, kemudian dilarutkan dengan larutan asam (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) 5M sebanyak 30 mL dan dilakukan perlakuan yang sama.

Residu hasil pelarutan dengan larutan asam yang pertama diambil 3 g dan direndam dengan larutan aquaregia $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 21 ml:7 ml dalam gelas beker selama 16 jam. Campuran hasil perendaman di refluks selama 2 jam pada suhu 120°C . Hasil refluks didiamkan hingga dingin, kemudian disaring. Filtrat hasil penyaringan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas. Larutan diambil 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL, kemudian diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas. Larutan hasil pengenceran dianalisis dengan DPV.

Residu hasil pelarutan dengan larutan asam yang kedua diambil 3 g dan direndam dengan larutan aquaregia $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 21 ml:7 ml dalam gelas beker selama 16 jam. Campuran hasil perendaman direfluks selama 2 jam pada suhu 120°C . Hasil refluks didiamkan hingga dingin, kemudian disaring. Filtrat hasil penyaringan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas. Larutan diambil 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL, kemudian diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas.

Larutan hasil pengenceran dianalisis dengan DPV.

F. Pelarutan dengan Campuran Larutan Asam (5M) + KI (1,5M)

Padatan KI ditimbang sebanyak 66,4 g dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian diencerkan dengan aquades sampai tanda batas untuk pembuatan larutan induk KI 4M. Larutan KI diambil 37,5 mL, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan aquades sampai tanda batas, sehingga didapatkan larutan KI 1,5M.

Sampel ditimbang 20 g dan dilarutkan dalam larutan asam-KI 40 mL. Campuran diaduk selama 30 menit pada kecepatan 300 rpm. Hasil pelarutan disaring, kemudian filtrat dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas. Larutan diambil 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL. Larutan diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas. Hasil pengenceran dianalisis dengan DPV.

Residu hasil pelarutan dengan larutan asam-KI diambil 3 g, kemudian direndam dalam larutan aquaregia selama 16 jam dalam gelas beker. Campuran hasil perendaman direfluks selama 2 jam pada suhu 120°C . Campuran hasil refluks didiamkan hingga dingin, kemudian campuran disaring. Filtrat hasil penyaringan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan larutan HCl 0,5M sampai tanda batas. Larutan diambil 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL untuk diencerkan dengan aquademineralta sampai tanda batas. Larutan hasil pengenceran dianalisis dengan DPV.

II. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Uji Kualitatif

Uji kualitatif batuan pada penelitian ini dilakukan dengan instrumen XRF dan XRD. Analisis batuan dengan XRF dilakukan untuk mengetahui komposisi logam-logam yang ada di batuan tersebut. Hasil analisis dengan XRF dapat dilihat pada Tabel 1.

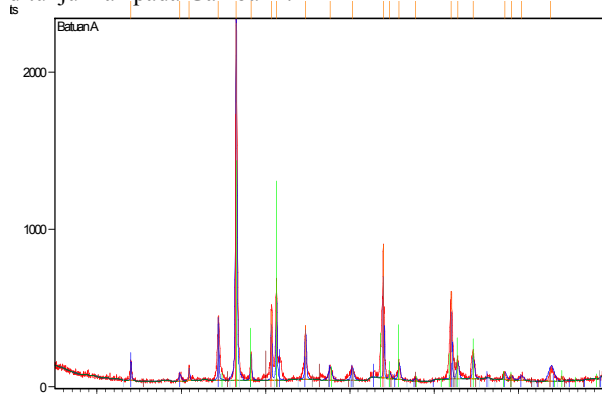
Tabel 1. Kadar batuan cinnabar

Elemen	Kadar (%)
Si	0,85
S	7,01
Sc	0,02
Ti	0,12
Cr	0,071
Fe	13,5
Ni	0,731
Cu	0,13
As	0,78
Sb	6,40
Re	2,1
Hg	68,3

Tabel 1 menunjukkan bahwa komponen mayor dari batuan tersebut adalah besi (Fe) dan merkuri (Hg) dengan masing-masing 13,5% dan 68,3%. Kadar logam-logam yang terdapat pada hasil analisis XRF ini bukan jumlah sebenarnya, hal ini dikarenakan ada beberapa unsur non-logam yang tidak dapat dibaca oleh instrumen XRF

seperti oksigen dan karbon. XRF hanya dapat menunjukkan persentase relatif massa logam-logam yang dapat dideteksi.

Analisis kualitatif dengan XRD dilakukan untuk mengetahui jenis mineral atau bentuk mineral di dalam batuan. Difraktogram XRD diolah menggunakan perangkat lunak *High Score Plus*. Hasil pengolahan difraktogram ditunjukkan pada Gambar 1.

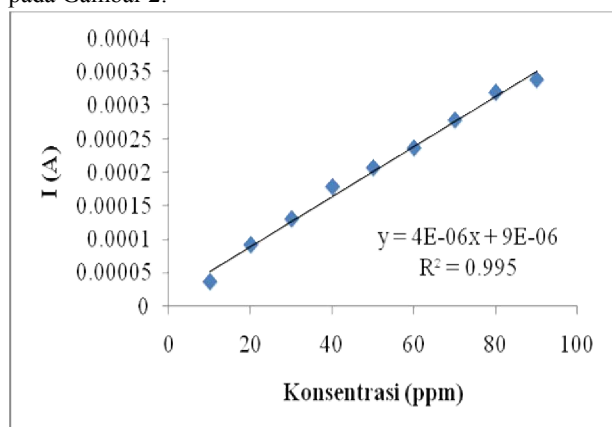


Gambar 1 Difraktogram sampel batuan: - HgS ; - Au_3Hg ; - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$; - Fe_3S_4

Gambar 1 menunjukkan bahwa jenis mineral merkuri yang terdapat dalam batuan tersebut dalam bentuk HgS dan $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, selain itu merkuri juga berupa amalgam dengan logam emas (Au_3Hg). Hasil pengolahan difraktogram tersebut dibandingkan dengan difraktogram yang diperoleh dari uji XRD larutan HgS standar, sehingga batuan yang dianalisis adalah batuan cinnabar yang juga seringkali disebut sebagai mineral merkuri sulfida (HgS).

B. Kurva Kalibrasi Hg^{2+}

Merkuri klorida (HgCl_2) dianalisis dengan *Differential Pulse Voltammetry* (DPV) untuk pembuatan kurva standar Hg^{2+} . Merkuri klorida yang diukur memiliki konsentrasi 10-90 ppm. Kalibrasi Hg^{2+} konsentrasi 10-90 ppm dapat dilihat pada Gambar 2.

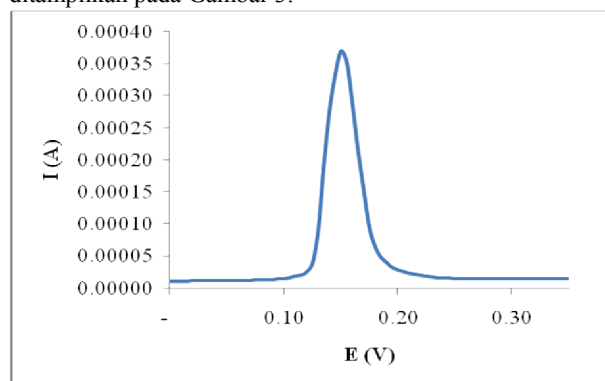


Gambar 2 Kalibrasi Hg^{2+} konsentrasi 10-90 ppm

Gambar 2. menunjukkan kurva kalibrasi larutan standar konsentrasi 10-90 ppm yang diperoleh dari pengukuran dengan DPV, dapat dilihat juga bahwa dari kurva tersebut didapatkan persamaan garis $y = 4 \times 10^{-6}x + 9 \times 10^{-6}$ dan memiliki koefisien korelasi $R^2 = 0,995$.

C. Uji Kadar Total Hg^{2+}

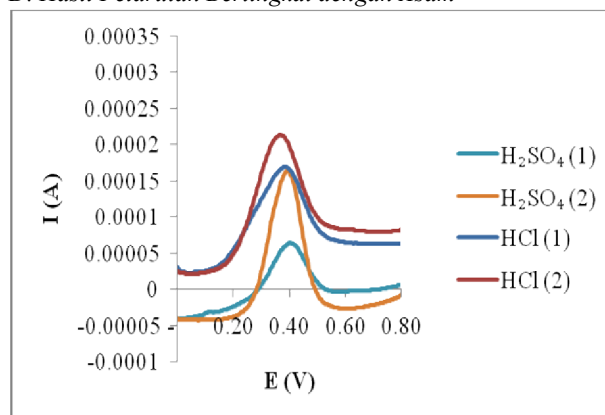
Uji kadar total Hg^{2+} dilakukan dengan melarutkan sampel dengan aquaregia $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) dan direfluks selama 12 jam dengan pemanasan suhu 130°C . Hasil refluks dianalisis dengan DPV untuk mengetahui kadar total Hg^{2+} yang terdapat pada sampel. Hasil analisa berupa voltamogram ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3 Voltamogram Hg^{2+} dari batuan

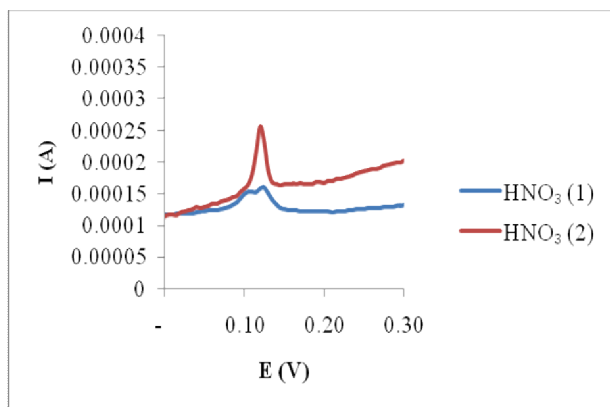
Gambar 3 menunjukkan voltamogram yang didapatkan dari hasil pengukuran Hg^{2+} dalam aquaregia dengan DPV. Berdasarkan voltamogram dapat dilihat bahwa terdapat satu puncak. Puncak yang terbentuk pada voltamogram tersebut adalah puncak dari HgCl_2 . Arus puncak yang didapatkan pada analisis sampel batuan awal dengan pelarut aquaregia sebesar $3,58 \times 10^{-4}\text{A}$. Arus puncak yang didapatkan kemudian dimasukkan kedalam persamaan garis yang didapatkan dari kurva kalibrasi standar dan dikalikan dengan faktor pengenceran, sehingga didapatkan Hg^{2+} dalam filtrat sebesar 2200 ppm. Hal ini persentase Hg total dalam batuan sebesar 7,33%.

D. Hasil Pelarutan Bertingkat dengan Asam



Gambar 4 Voltamogram Hg^{2+} pada sampel dengan pelarutan bertingkat HCl dan H_2SO_4

Gambar 4 menunjukkan bahwa pelarutan dengan HCl memiliki arus puncak yang lebih tinggi dibandingkan dengan H_2SO_4 . Voltamogram Hg^{2+} pada sampel dengan pelarutan bertingkat HNO_3 dapat dilihat pada Gambar 5.

Gambar 5. Voltamogram Hg^{2+} pada sampel dengan HNO_3

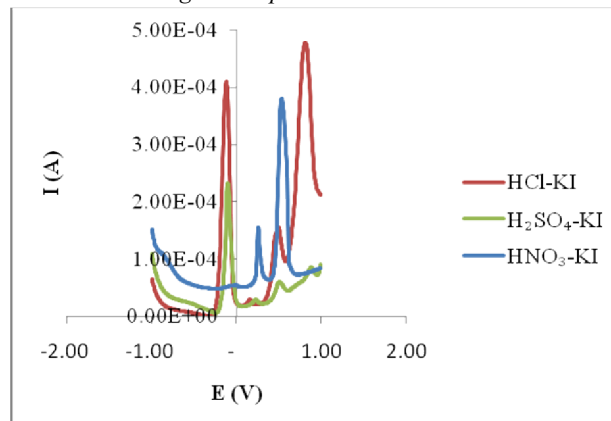
Gambar 5. menunjukkan adanya pergeseran potensial yang terjadi pada Hg^{2+} dengan HNO_3 . Arus puncak yang didapatkan dari pengukuran filtrat ketiga asam diolah dan arus puncak tersebut dimasukkan ke dalam persamaan garis kurva standar, sehingga didapatkan kadar Hg^{2+} dalam filtrat (ppm). Hg^{2+} dalam filtrat (ppm) kemudian dihitung dan dikonversikan ke dalam berat Hg^{2+} (mg). Hasil perhitungan ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Kadar Hg^{2+} pada pelarutan bertingkat dengan asam

Pelarut	Arus Puncak (A)	[Hg] dalam filtrat (ppm)	[Hg] dalam filtrat (mg)	Hg (%)
HCl	$1,18 \times 10^{-4}$	700	35	2,39
	$1,60 \times 10^{-4}$	962,5	48,13	3,28
H_2SO_4	$7,25 \times 10^{-5}$	415,63	20,78	1,42
	$1,88 \times 10^{-4}$	1137,5	56,88	3,88
HNO_3	$6,00 \times 10^{-5}$	337,5	16,88	1,15
	$8,20 \times 10^{-5}$	475	23,75	1,62

Tabel 2 ditunjukkan bahwa kadar Hg dalam filtrat yang terendah adalah HNO_3 yang kedua. Hal ini menunjukkan bahwa penelitian ini memiliki kesamaan dengan penelitian yang dilakukan oleh Martinez dan Rucandio (2005). Hal ini juga memiliki kesamaan dengan penelitian yang dilakukan oleh Kuldvere (1990) yang menyatakan bahwa pemisahan merkuri dari batuan cinnabar kurang baik dilakukan dengan HNO_3 dan H_2SO_4 pada suhu ruang. Penelitian yang dilakukan oleh Mikac dkk (2002) menyatakan bahwa HgS murni akan larut dengan larutan 1-6M, sehingga hal ini menunjukkan bahwa penelitian ini juga memiliki hasil yang sama.

E. Pelarutan dengan Campuran Asam-Kalium Iodida

Gambar 6. Voltamogram HgI_4^{2-} pada pelarutan dengan campuran asam-kalium iodida

Gambar 6 memperlihatkan bahwa hasil analisis filtrat yang didapat dari pelarutan sampel dengan kombinasi asam-kalium iodida didapatkan puncak yang beragam, namun dari ketiga larutan kombinasi asam-kalium iodida memiliki puncak yang sama. Puncak yang didapat dari ketiga filtrat tersebut terdapat berbagai puncak yang menyebabkan ketidak tahuan puncak manakah yang merupakan puncak spesies HgI_4^{2-} , sehingga dilakukan analisis larutan standar HgI_4^{2-} dengan DPV. Hasil analisis larutan standar HgI_4^{2-} menunjukkan bahwa puncak HgI_4^{2-} ada pada daerah potensial -0,2V-0V, sehingga dapat disimpulkan bahwa puncak yang terdapat pada daerah potensial tersebut adalah puncak HgI_4^{2-} . Voltamogram yang didapatkan pada Gambar 6 diolah untuk mengetahui kadar merkuri yang didapat dengan melakukan adisi standar menggunakan larutan standar HgI_4^{2-} . Hasil pengolahan data yang didapat dari adisi standar ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Kadar merkuri pada pelarutan dengan campuran asam-kalium iodida

Pelarut	[Hg] dalam Filtrat (ppm)	[Hg] dalam filtrat (mg)	Hg terlarut (%)
HCl-KI	2832,48	141,62	9,77
H_2SO_4 -KI	1496,12	74,81	5,16
HNO_3 -KI	858,51	42,93	2,96

Tabel 3 menunjukkan hasil pengolahan data dan perhitungan yang dilakukan pada hasil adisi standar. Kadar Hg dalam filtrat (mg) dengan pelarut HCl-KI lebih besar dibandingkan dengan dua pelarut yang lain. Hal ini juga membuktikan bahwa senyawa HgI_4^{2-} lebih stabil, sehingga ketika pelarut HCl dicampur dengan larutan KI akan melarutkan merkuri dari batuan cinnabar lebih banyak [5]. Pada penelitian yang dilakukan oleh Nunez dan Espiell (1984) menyatakan bahwa Hg akan sangat larut dalam campuran HCl-KI dibandingkan dengan larutan HCl tanpa penambahan larutan KI. Mikac dkk (2003) menyatakan bahwa merkuri dari batuan cinnabar sedikit larut dalam larutan HNO_3 , namun akan terjadi peningkatan jika HNO_3 dicampur dengan beberapa senyawa yang lain.

III. KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil pada penelitian ini adalah pemisahan merkuri dari batuan cinnabar dengan asam pada pelarutan bertingkat HCl memiliki persentase merkuri terlarut terbesar yakni 2,33% dan 3,3% dibandingkan dengan dua pelarut asam yang lain. Analisis residu pada pelarutan bertingkat dengan HNO₃ memiliki persentase merkuri terbesar yakni 5,74% dan 6,25%. Pelarutan dengan kombinasi asam-kalium iodida HCl-KI memiliki persentase merkuri terlarut paling banyak yakni 9,77% dibandingkan dengan dua pelarut kombinasi asam-kalium iodida yang lain. Analisis residu hasil pelarutan dengan kombinasi asam-kalium iodida HNO₃-KI memiliki persentase merkuri terlindih terbesar yakni 5,15%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Borisenko, A. S., Naumov, E. A., Obolensky, A. A. (2006). Types of Gold-Mercury Deposits and Their Formation Condition. *Russian Geology and Geophysics Vol. 47, No. 3*, hal. 342-354.
- [2] Sanberg, R. G., Simpson, W. W., Staker, W. L. (1984). *Calcium Sulfide Precipitation of Mercury During Cyanide Leaching of Gold Ores*. Bureau of Mines Report of Investigations: US Department of The Interior.
- [3] Coles, C. A. (2006). Mercury Cyanide Contamination of Groundwater from Gold Mining and Prospects for Removal. *Sea to Sky Geotechnique*, hal. 1118-1122.
- [4] Baxter, W. C. (1929). Process of Extracting Mercury from Cinnabar. *US Patent Office*, Vol 101, hal 814.
- [5] Martinez, R. F. dan Rucandio, M. I. (2005). Study of Suitability of HNO₃ and HCl as Extracting Agents of Mercury Species in Soils from Cinnabar Mines. *Anal Bioanal Chem*, Vol. 381, hal. 1499-1506.
- [6] Nunez, C., Espiell, F. (1984). New Hydrometallurgical Process for Obtaining Mercury from Cinnabar Ore. *Metallurgical Transaction*, Vol 15B, hal 229-233.
- [7] Ballester, A., Otero, E., Gonzalez, F. (1988). Mercury Extraction From Cinnabar Ores Using Hydrobromic Acid. *Hydrometallurgy*, Vol. 21, hal. 127-143.
- [8] Park, C. H., Eom, Y., Lee, L. J., Lee, T. G. (2013). Simple and Accessible Analytical Methodes for the Determination of Mercury in Soil and Coal Samples.
- [9] Kuldvere, Arnold. (1990). Decomposition of Cinnabar and Organomercurials in Geological Materials With Nitric Acid - Sulphuric Acid for the Determination of Total Mercury by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst*, hal.115.
- [10] Mikac, N., Foucher, D., Niessen S., Fischer, J. C. (2002). Extractability of HgS (Cinnabar and Metacinnabar) by Hydrochloric Acid. *Anal Bioanal Chem*, Vol. 374, hal. 1028-1033.
- [11] Mikac, N., Foucher, D., Niessen S., Lojen, S., Fischer, J. C. (2003). Influence of Chloride and Sediment Matrix on The Extractability of HgS (Cinnabar and Metacinnabar) by Nitric Acid. *Anal Bioanal Chem*, Vol. 377, Hal.1196-1201.